



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 101 13 884 A 1

(51) Int. Cl.⁷:

B 05 D 7/00

C 04 B 41/48

C 03 C 17/32

C 09 D 175/06

C 09 D 5/24

(21) Aktenzeichen: 101 13 884.9

(22) Anmeldetag: 21. 3. 2001

(43) Offenlegungstag: 10. 10. 2002

DE 101 13 884 A 1

(71) Anmelder:

BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

(74) Vertreter:

Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

(72) Erfinder:

Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE; Joost, Karl-Heinz, 48317 Drensteinfurt, DE; Meisenburg, Uwe, Dr., 47051 Duisburg, DE; Lichte, Yvonne, 48165 Münster, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE	199 30 665 A1
DE	199 30 664 A1
DE	199 30 067 A1
DE	199 24 674 A1
DE	199 20 799 A1
WO	98 40 170 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zum Beschichten mikropöroser Oberflächen

(55) Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1500 nm aufweisen, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

(a11) im statischen Mittel mindestens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,

(a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und

(a3) mindestens ein Polyisocyanat enthält.

a 21

a 22

DE 101 13 884 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Beschichten, insbesondere zum Versiegeln, von mikroporösen Oberflächen aller Art, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, vor allem die mikroporösen Oberflächen von Formteilen aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Metallen, Mineralstoffen, insbesondere gebranntem und ungebranntem Ton, Keramik, Natur- und Kunststein oder Zement; Fasermaterialien, insbesondere Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern; oder faserverstärkte Materialien, insbesondere Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind, speziell die porösen Oberflächen von SMC (Sheet Molded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).

[0002] Bei der Beschichtung von porösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, mit thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen kommt es bei den zum Einbrennen der applizierten Beschichtungsstoffe angewandten Temperaturen häufig zum Ausgasen flüchtiger Bestandteile aus den Formteilen. Dies führt zu unerwünschten Oberflächenstörungen, wie Mikrobläschen (microbubbling, blistering).

[0003] Diese Probleme machen sich besonders unangenehm bei SMC und BMC bemerkbar.

[0004] SMC und BMC werden seit langer Zeit für die Herstellung komplex geformter sanitärer Artikel, Haushaltsgeräte und Bauteile, insbesondere für den Automobilbau, wie Schutzbleche, Kotflügel, Türen oder Reflektoren von Lampen, verwendet. Aufgrund ihrer Struktur und ihrer stofflichen Zusammensetzung auf der Basis von Glasfasern sind die SMC und BMC von hoher Temperaturbeständigkeit und ertragen Temperaturen von 190 bis 200°C. Dabei weisen sie nur eine geringe Deformation auf. Außerdem lassen sich die komplexen Artikel mit dieser Technologie leichter und mit größerer Genauigkeit herstellen als mit verstärkten thermoplastischen Kunststoffen.

[0005] Ein Nachteil der SMC und BMC ist, daß sie an ihrer Oberfläche mikroporös sind und deshalb nicht direkt beschichtet werden können, weil es in der Beschichtung bei 70 bis 80°C zur Bildung von Mikrobläschen durch ausgasende Monomere wie Styrol kommt.

[0006] Zur Lösung dieser Probleme hat der aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 799 A1 bekannte Beschichtungsstoff einen wesentlichen Beitrag geleistet.

[0007] Der aus der deutschen Patentanmeldung bekannte thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff enthält

- (a1) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Urethan(meth)acrylat, mit
- (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls
- (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, beispielsweise Hydroxylgruppen, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

und

- (a2) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Isocyanatoacrylat, mit
- (a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, beispielsweise Acrylatgruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

5 (a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, beispielsweise eine Isocyanatgruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

sowie gegebenenfalls

- (a3) mindestens einen Photoinitiator,
- (a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,
- (a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner,
- (a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder
- (a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,

mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.

[0008] Für den bekannten Beschichtungsstoff ist es somit wesentlich, daß er einen Bestandteil (a2) enthält. Als Bestandteile (a7) kann der bekannte Beschichtungsstoff thermisch härtbare Bindemittel und/oder Vernetzungsmittel, beispielsweise blockierte Polyisocyanate, enthalten.

[0009] Der bekannte Beschichtungsstoff liefert Beschichtungen und Versiegelungen, die ohne großen Aufwand wirksam die Bildung von Mikrobläschen unterdrücken und eine glatte, von Oberflächenstrukturen wie Orangenblatt freie Oberfläche aufweisen, welche keine Nachbehandlung erfordert, und leicht und sicher überlackiert werden kann, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergeben. Die Überlackierbarkeit bleibt auch dann noch erhalten, wenn die Versiegelung oder Primerschicht auf elektrisch leitfähigen erfundungsgemäßen Oberflächen mit einem Elektrotauchlack überlackiert wird. Dies ermöglicht es, die entsprechenden SMC oder BMC direkt in beispielsweise unbeschichtete Automobilkarosserien einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten.

[0010] Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 665 A1, DE 199 30 067 A1 und DE 199 30 664 A1 oder DE 199 24 674 A1 sind thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die

- (a1) mindestens einen Bestandteil, beispielsweise ein Urethan(meth)acrylat, mit
- (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, beispielsweise Acrylatgruppen, und gegebenenfalls
- (a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe, beispielsweise eine Hydroxylgruppe,
- (a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen, bei dem es sich zwingend um Copolymerate olefinisch ungesättigter Monomere mit Diphenylethylen und seinen Derivaten handelt,

und

- (a3) mindestens ein Polyisocyanat

65 enthalten. Außerdem werden die entsprechenden Beschichtungsverfahren beschrieben, wobei als Substrate alle zu lackierenden Oberflächen in Betracht kommen, die durch

eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze nicht geschädigt werden. Beispielsweise können Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien eingesetzt werden. Allen vier deutschen Patentanmeldungen liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsstoffe bereitzustellen, deren Bindemittel einfach hergestellt und in ihrem Eigenschaftsprofil sozusagen maßgeschneidert werden können. Diese Aufgabe wird mit Hilfe der durch Diphenylethylen kontrollierten radikalischen Copolymerisation gelöst. Probleme, die mit einer mikroporösen Oberfläche verbunden sind, und Lösungsmöglichkeiten hierfür werden nicht angesprochen. Außerdem ist das bekannte Beschichtungsverfahren auf Beschichtungsstoffe, die obligatorisch Copolymerivate von Diphenylethylen und seinen Derivaten enthalten, beschränkt.

[0011] Bei allen Vorteilen, die die bekannten Beschichtungsverfahren aufweisen, genügen sie bei der Beschichtung von komplex geformten Formteilen noch nicht in vollem Umfang den weiter gestiegenen Anforderungen des Marktes. So ist die Härtung der Beschichtungen in den Schattenzonen der Formteile häufig nicht ausreichend, um eine gute Schleif und Polierbarkeit der Beschichtungen, insbesondere der Versiegelungen, zu gewährleisten. Dies ist aber vor allem bei der Herstellung von besonders hochwertigen SMC und BMC von Nachteil.

[0012] Darüber hinaus ist noch aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170 ein Naß-in-naß-Verfahren bekannt, bei dem man eine Schicht aus einem Basislack mit einem Klarlack überschichtet, wonach man die resultierende Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit aktinischer Strahlung bestrahlt. Der Klarlack enthält, bezogen auf seinen Festkörper, 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung von aktinischer Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B). Vorzugsweise enthält das System A) ein hydroxyfunktionelles Acrylatbindemittel, dessen Glasübergangstemperatur jedoch nicht näher spezifiziert wird. Darüber hinaus kann das System (B) ein Einkomponentensystem oder ein Zwei- oder Mehrkomponentensystems sein. Ob der bekannte Klarlack in der Lage ist, Probleme zu lösen, die mit der Beschichtung von mikroporösen Oberfläche einhergehen, läßt sich der internationalen Patentanmeldung nicht entnehmen.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Beschichtung von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern unter vollem Erhalt des bisher erreichten technologischen Niveaus zu einem verbesserten Verarbeitungsfenster und verbesserten Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Formteilen, führt und auf den unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, liefert, die eine hervorragende Schleif und Polierbarkeit haben.

[0014] Außerdem soll es das erfindungsgemäße Verfahren gestalten, die thermische Härtung bei Temperaturen von < 120°C durchzuführen. Des weiteren sollen die neuen Beschichtungen und Versiegelungen von hoher mechanischer Flexibilität sein.

[0015] Demgemäß wurde das neue Verfahren zum Be- schichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, gefunden, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Be- schichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wobei der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe

10

(a1) mindestens einen Bestandteil mit
(a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktio- nellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls

15

(a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,
(a2) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

20

und

(a3) mindestens ein Polyisocyanat

25

enthält.

[0016] Im folgenden wird das neue Verfahren zum Be- schichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 nm aufweisen, als "erfindungsgemä- ßes Verfahren" bezeichnet.

30

[0017] Im folgenden werden die neuen beschichteten, ins- besondere versiegelten, Formteile als "erfindungsgemäße Formteile" und die entsprechenden SMC und BMC als "er- findungsgemäße Compounds" bezeichnet.

35

[0018] Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

40

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "thermische Härtung" die durch Hitze initiierte Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet.

45

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie na- ches Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Kor- puscularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

50

[0021] Werden die thermische und die Härtung mit aktini- schem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam an- gewandt, spricht man auch von "Dual Cure".

55

[0022] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, der erfindungsgemäßen Formteile und der erfindungsgemäßen Compounds gelöst werden konnte.

60

[0023] Besonders überraschend war, daß aufgrund des er- findungsgemäßen Verfahrens ohne großen Aufwand eine Versiegelung von mikroporösen Oberflächen resultierte, die frei von Mikrobläschen (microbubbling, blistering) war, eine glatte, von Oberflächenstrukturen, wie Orangen haut, freie Oberfläche aufwies, keine Nachbehandlung erforderte und leicht und sicher überlackiert werden konnte, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergaben.

65

[0024] Des weiteren war es überraschend, daß die hervor- ragende Überlackierbarkeit auch dann noch erhalten blieb, wenn die Versiegelung auf elektrisch leitfähigen erfindungs- gemäßen Formteilen und Compounds mit einem Elektro- tauchlack überlackiert wurde. Dies ermöglichte es, die erfin-

dungsgemäßen Formteile und Compounds direkt in unbeschichtete elektrisch leitfähigen Metallteile, wie beispielsweise Automobilkarosserien, einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile elektrophoretisch zu beschichten. [0025] Ganz besonders überraschte aber, daß das erfundungsgemäße Verfahren ein besonders breites Verarbeitungsfenster aufwies und sich daher ohne Probleme auch unter schwierigeren technischen und klimatischen Bedingungen mit technologisch veralteten Geräten und Anlagen und/ oder bei vergleichsweise hohen oder tiefen Temperaturen und/oder vergleichsweise niedriger oder hoher Luftfeuchtigkeit durchführen ließ, verbesserte Härtungseigenschaften, insbesondere in den Schattenzonen von komplex geformten dreidimensionalen Formteilen, bewirkte und auf den unterschiedlichsten mikroporösen Oberflächen Beschichtungen, insbesondere Versiegelungen, lieferte, die eine hervorragende Schleif und Polierbarkeit hatten. Außerdem waren die erfundungsgemäßen Beschichtungen und Versiegelungen von hoher mechanischen Flexibilität.

[0026] Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren wird ein 20 thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoff verwendet.

[0027] Der erfundungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, funktionellen Gruppen (a11) pro Molekül, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktiven 30 Gruppe(n) (a12).

[0028] Bevorzugt enthält der Beschichtungsstoff im statistischen Mittel nicht mehr als sechs, insbesondere nicht mehr als fünf funktionelle Gruppen (a11) pro Molekül.

[0029] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, bevorzugt angewandt.

[0030] Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0031] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen (a12) sind Thiol-, primäre oder sekundäre Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

[0032] Der Bestandteil (a1) ist oligomer oder polymer.

[0033] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Oligomer eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einem Polymeren wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel mindestens 10 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

[0034] Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung,

eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

[0035] Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

[0036] Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23°C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa · s auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-% besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffs angewandt.

[0037] Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyester, Epoxycrystallaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazencrystallaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel (a1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazencrystallate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

[0038] Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanats mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxylalkyl(meth)acrylat oder Hydroxylalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

[0039] Die Mengen an Kettenverlängerungsmitteln, Di- bzw. Polyisocyanaten und Hydroxylalkylestern werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1. das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptoylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
2. die OH-Gruppen der Hydroxylalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

[0040] Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxylalkylester umgesetzt wird, und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxylalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxylalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend

kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

[0041] Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

[0042] Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritanniens;
- Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
- Ebecryl® 284, 294, IRR 351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;
- Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
- Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

[0043] Hydroxylgruppenhaltige Urethan(meth)acrylate (a1) sind beispielsweise aus den Patentschriften US 4,634,602 A oder US 4,424,252 A bekannt.

[0044] Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazene(meth)acrylat (a1) ist das Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

[0045] Des weiteren enthält der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a2) mit mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, isocyanatsaktiven Gruppen. Beispiele geeigneter isocyanatsaktiver Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

[0046] Der Bestandteil (a2) ist oligomer oder polymer.

[0047] Beispiele geeigneter Bestandteile (a2) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Oligomere oder Polymere, wie (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte, insbesondere aber die Polyester, vorteilhaft sind.

[0048] Geeignete Bindemittel (a2) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Unigema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der Firma CCP, unter den Handelsnamen Crodapol® 0-25, 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

[0049] Der Anteil der Bestandteile (a2) an den Beschichtungsstoffen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 80 Gew.-% besonders bevorzugt 7 bis 70 Gew.-% ganz besonders bevorzugt 8 bis 60 Gew.-% und insbesondere 9 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungs-

stoff, angewandt.

[0050] Der Beschichtungsstoff enthält des weiteren mindestens ein Polyisocyanat (a3).

[0051] Die Polyisocyanate (a3) enthalten im statistischen Mitteln mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfundungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

[0052] Beispiele geeigneter Polyisocyanate (a3) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind.

[0053] Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan; 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Ethylethylene-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, Methylpentyl-diisocyanat (MPDI), Nonantriisocyanat (NTI) oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentylcyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patent anmeldungen DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A1, DE 16 18 795 A1 oder DE 17 93 785 A1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

[0054] Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate (a3) verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt oder sie werden in der nicht vor-

veröffentlichten deutschen
DE 100 05 228.2 beschrieben.

[0055] Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate (a3), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A1 beschrieben werden, oder die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierten Polyisocyanatspartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A1, EP 1 013 690 A1 und EP 1 029 879 A1 in Betracht.

[0056] Des weiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A1 beschriebenen Addukte von Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, als Polyisocyanate (B) in Betracht.

[0057] Der Gehalt der Beschichtungsstoffe an Polyisocyanaten (a3) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Gehalt der Bestandteile (a2) und gegebenenfalls (a1) an isocyanatreaktiven Gruppen. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

[0058] Der Beschichtungsstoff kann darüber hinaus noch mindestens ein Pigment und/oder einen Füllstoff enthalten. Dabei kann es sich um farb- und/oder effektgebende, fluoreszierende, elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, kratzfest machende Pigmente, organische Farbstoffe, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel handeln.

[0059] Wird der Beschichtungsstoff zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Versiegelungen verwendet, enthält er vorzugsweise mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment und/oder mindestens einen elektrisch leitfähigen Füllstoff. [0060] Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farnton von Rosa bis Braunerot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente" und Seiten 380 und 381 "Metallocid-Glimmer-Pigmente" bis "Metallpigmente", und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

[0061] Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Mangablau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Körundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

[0062] Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthra-

chinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxaizinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

[0063] Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 451 bis 453 "Pigmente" bis "Pigmentvolumenkonzentration", Seite 563 "Thioindigo-Pigmente", Seite 567 "Titandioxid-Pigmente", Seiten 400 und 467, "Natürlich vorkommende Pigmente", Seite 459 "Polycyclische Pigmente", Seite 52, "Azomethin-Pigmente", "Azopigmente", und Seite 379, "Metallkomplex-Pigmente", verwiesen.

[0064] Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

[0065] Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente. Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

[0066] Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und Metallelegierungen wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

[0067] Geeignete lösliche organische Farbstoffe sind lichtechte organische Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur Migration aus dem neuen wässrigen Mehrkomponentenbeschichtungstoff und den hieraus hergestellten Beschichtungen. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln.

[0068] Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder -Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", verwiesen.

[0069] Es ist von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfat, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

[0070] Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, insbesondere aber Nanopartikel auf dieser Basis.

[0071] Der Gehalt des Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen Pigmenten und/oder Füllstoffen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt er, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, bei 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 45, besonders bevorzugt 5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 5 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

[0072] Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Tackifier enthalten. Als Tackifier werden polymere Zusatzstoffe für Klebstoffe bezeichnet, die deren Tack, d. h. ihre Eigenklebrigkeit oder Selbsthaftung, erhöhen, so daß sie nach kurzem leichten Andruck fest auf Oberflächen haften (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, "Tackifier").

[0073] Beispiele geeigneter Tackifier sind hochflexible Harze, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Homopolymerisaten von Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Alkylacrylaten, wie Poly(isobutylacrylat) oder Poly(2-ethylhexyl-acrylat), die unter der Marke Acronal® von der Firma BASF Aktiengesellschaft, unter der Marke Elvacite® von der Firma Dupont, unter der Marke Neocryl® von der Firma Avecia und Plexigum® von der Firma Roehm vertrieben werden;
- linearen Polyester, wie sie in üblicher Weise für das Coil Coating verwendet und beispielsweise unter der Marke Dynapol® von der Firma Dynamit Nobel, unter der Marke Skybond® von der Firma SK Chemicals, Japan, oder unter der Handelsbezeichnung LTW von der Firma Hüls vertrieben werden;
- linearen difunktionellen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Oligomeren eines zahlenmittleren Molekulargewichts von mehr als 2.000, insbesondere 3.000 bis 4.000, auf der Basis von Polycarbonatdiol oder Polyesterdiol, die unter der Bezeichnung CN 970 von der Firma Craynor oder der Marke Ebecryl® von der Firma UCB vertrieben werden;
- linearen Vinyletherhomo- und -copolymerisaten auf der Basis von Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Butyl- und/oder 2-Ethylhexylvinylether, die unter der Marke Lutonal® von der Firma BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden; und
- nichtreaktiven Urethan-Harnstoff-Oligomeren, die aus Bis(4,4-isocyanatophenyl) methan, N,N-Dimethylamino und Diolen wie Propandiol, Hexandiol oder Dimethylpentandiol hergestellt werden und z. B. von der Firma Swift Reichold unter der Marke Swift Range® oder der Firma Mictchem Chemicals unter den Marken Surkopack® oder Surkofilm® vertrieben werden.

[0074] Vorzugsweise werden die Tackifier in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-% ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,56 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

[0075] Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Photoinitiator enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff vorzugsweise in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

[0076] Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht; wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

[0077] Neben den Photoinitiatoren können übliche Sensibilisatoren wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet

werden.
[0078] Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120°C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Versiegelung führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs.

[0079] Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner enthalten.

[0080] Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie in den Patentanmeldungen DE 198 09 643 A1, DE 198 40 605 A1 oder DE 198 05 421 A1 beschrieben werden.

[0081] Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind Polycarbonatdiol, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiol oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

[0082] Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykohomonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z. B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypopropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

[0083] Als Reaktivverdünner, welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharzstoffe u. ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaeurythritpenta(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi-(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminomethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP 0 250 631 A1 beschriebenen, langketten linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500, genannt. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutylenestruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols; der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

[0084] Weitere Beispiele geeigneter mit aktinischer Strah-

lung härtbarer Reaktivverdünner sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort "Reaktivverdünner" beschriebenen.

[0085] Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, angewandt. 5

[0086] Der Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein übliches und bekanntes Isocyanatoacrylat enthalten. Beispiele geeigneter Isocyanatoacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben. Diese Isocyanatoacrylat können aber auch mit den aus den amerikanischen Patenten US 4,444,954 A oder US 5,972,189 A bekannten Blockierungsmitteln blockiert sein. 10

[0087] Der Beschichtungsstoff kann außerdem mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten, wie es üblicherweise für die thermische Vernetzung in Einkomponentensystemen 20 angewandt wird.

[0088] Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme-Verlag, 1998, Seite 29, "Aminoharze", dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 25 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP-B-0 245 700 A1 30 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder 35 US 3,781,379 A1 beschrieben werden.

[0089] Der Beschichtungsstoff kann des weiteren Wasser und/oder mindestens ein inertes anorganisches oder organisches Lösemittel enthalten.

[0090] Beispiele anorganischer Lösemittel sind flüssiger 45 Stickstoff und überkritisches Kohlendioxid.

[0091] Beispiele geeigneter organischer Lösemittel sind die auf dem Lackgebiet üblicherweise verwendeten niedrig-siedenden Lösemittel oder hochsiedenden ("langen") Lösemittel, wie Ketone wie Methylmethyleketon, Methylisobutylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer und/oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha®, Benzin 135/180, Dipentene oder Solvesso® (vgl. auch "Paints, Coatings and Solvents", Dieter Stoye und Werner Freitag (Editoren), Wiley-VCH, 2. Auflage, 1998, Seiten 327 bis 349).

[0092] Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d. h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere 65 bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, enthalten.

[0093] Beispiele geeigneter Lackadditive sind

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benzotriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylziandilaurat oder Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalialze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere, Polyurethane oder Acrylatcopolymersate, welche unter den Handelsnamen Modaflow® oder Disperlon® am Markt erhältlich sind;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen DE 199 24 172 A1, DE 199 24 171 A1, EP 0 192 304 A1, DE 23 59 923 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- rheologiesteuernder Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- Vorstufen für organisch modifizierte Keramikmaterialien wie hydrolysierbare metallorganische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.

[0094] Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

[0095] Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

[0096] So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (a1), (a2) und (a3) sowie der ggf. vorhandenen weiteren Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösemitteln handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des Beschichtungsstoffs, daß Festkörnergehalte von bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf den Be-

schichtungsstoff, eingestellt werden können.

[0097] Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. Dieser Pulverklarlack kann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch 5 ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

[0098] Dabei kann der Beschichtungsstoff, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und (a2) einerseits und (a3) andererseits zuläßt, ein Einkomponentensystem sein. Besteht indes die Gefahr, daß die genannten Bestandteile 10 vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich den Beschichtungsstoff als Zwei- oder Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a3) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird.

[0099] Die Herstellung des Beschichtungsstoffs bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten, wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, Inline-Dissolver, Zahnkranz-Dispergieraggregaten, Druckentspannungshomogenisatoren, Microfluidizer, Rührwerksmühlen oder Extruder. Dabei ist darauf zu achten, daß keine durch sichtbares Licht oder sonstige aktinische Strahlung induzierte vorzeitige Vernetzung eintritt.

[0100] Das erfindungsgemäße Verfahren dient dem Beschichten, insbesondere der Versiegelung, von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500, vorzugsweise 20 bis 1.200 und insbesondere 50 bis 1.000 nm aufweisen. Hierbei können die Oberflächen elektrisch leitfähig oder elektrisch isolierend sein.

[0101] Die elektrisch leitfähigen Oberflächen sind metallisch oder nichtmetallisch. Nichtmetallische leitfähige Oberflächen bestehen beispielsweise aus elektrisch leitfähigen Keramikmaterialien, insbesondere Oxiden und Chalkogeniden, oder elektrisch leitfähigen Polymeren.

[0102] Vorzugsweise handelt es sich bei den mikroporösen Oberflächen um die Oberflächen von Formteilen aus Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Mineralstoffen, Schaumstoffen, Fasermaterialien und faserverstärkten Materialien, Metallen und metallisierten Materialien.

[0103] Schaumstoffe i. S. von DIN 7726: 1982-05 sind Materialien mit über ihre ganze Masse verteilten offenen und/oder geschlossenen Zellen und einer Rohdichte, die niedriger ist als die der Gerüstsubstanz. Vorzugsweise werden 45 die elastische und weichelastische Schaumstoffe i. S. von DIN 53580 (vgl. auch Römpf Lexikon Chemie, CD-ROM: Version 2.0, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1999, "Schaumstoffe") verwendet.

[0104] Bei den metallisierten Materialien handelt es sich vorzugsweise um Holz, Glas, Leder, Kunststoffe, Mineralstoffe, Schaumstoffe, Fasermaterialien und faserverstärkte Materialien.

[0105] Bei den Mineralstoffen handelt es sich vorzugsweise um gebrannten und ungebrannten Ton, Keramik, Natur- oder Kunstein oder Zement, bei den Fasermaterialien um Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metalfasern und Verbunden dieser Fasern sowie bei den faserverstärkten Materialien um Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind.

[0106] Bei den Metallen handelt es sich vorzugsweise um reaktive Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan und die Legierungen mindestens zweier dieser Metalle.

[0107] Bevorzugt sind die Formteile

- Bauteile für den Kraftfahrzeugbau, insbesondere Teile von Kraftfahrzeugkarosserien, wie Schutzbüche, Kotflügel, Spoiler, Motorhauben, Türen oder Reflektoren von Lampen,

- sanitäre Artikel und Haushaltsgeräte,
- Bauteile für Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
- Bauteile für Türen, Fenster und Möbel,
- industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und Radiatoren, sowie
- elektrotechnische Bauteile, inklusive Wickelgüter, wie Spulen von Elektromotoren.

[0108] Insbesondere aber sind die Formteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds).

[0109] Gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren wird zum Zwecke der Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Compounds der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff auf die Oberfläche der Formteile, insbesondere der BMC und SMC, appliziert.

[0110] Hierbei kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine oder mehrere Schichten aus dem Beschichtungsstoff appliziert werden. Werden mehrere Schichten appliziert, können Beschichtungsstoffe unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung verwendet werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Formteile und Compounds mit einer Beschichtung aus einem Beschichtungsstoff erzielt.

[0111] Die Schicht aus dem Beschichtungsstoff wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in dem fertigen erfindungsgemäßen Formteil oder Compound eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 10 bis 100, vorzugsweise 10 bis 75, besonders bevorzugt 10 bis 55 und insbesondere 10 bis 35 µm resultiert.

[0112] Die Applikation des Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühaufruf (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so 50 ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

[0113] Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

[0114] Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden 60 eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und des Overspray vermieden.

[0115] Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung und Mehrschichtlackierungen im Rahmen der erfindungsgemäßen Lackierverfahren angewandt werden.

[0116] Erfindungsgemäß wird die Schicht aus dem erfindungsgemäß Beschichtungsstoff nach ihrer Applikation

thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet, so daß die erfindungsgemäße Versiegelung resultiert.

[0117] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schicht aus dem Beschichtungsstoff oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die in der Ruhezeit erfolgende Trocknung kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°C unterstützen und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Schicht aus dem Beschichtungsstoff eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

[0118] Vorzugsweise erfolgt die Aushärtung mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Schicht aus dem Beschichtungsstoff gewährleistet werden.

[0119] Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

[0120] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinfächern- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

[0121] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

[0122] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

[0123] Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur bis zu 120°C, besonders bevorzugt bis zu 110°C, ganz besonders bevorzugt bis zu 100°C und insbesondere bis zu 90°C vorzugsweise während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 bis 30 min.

[0124] Die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen

Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

[0125] Dabei lassen sich die Schichten aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen auch in den Schattenzonen der Formteile hervorragend aushärten.

[0126] Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die mit dem Beschichtungsstoff beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, sofort überlackiert werden können, was für die die Produktion der erfindungsgemäßen Formteile und die erfindungsgemäßen SMC und BMC eine wesentliche Zeit-, Energie- und Kostensparnis bedeutet.

[0127] Andererseits können die mit dem Beschichtungsstoff beschichteten Formteile und SMC und BMC nach der Trocknung und der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung thermisch nachgehärtet werden, beispielsweise während 20 Minuten bei 90°C, wonach die erfindungsgemäßen Formteile und die erfindungsgemäßen SMC und BMC bis zur weiteren Verarbeitung, insbesondere zur Überlackierung, in Stapeln gelagert werden können, ohne daß dabei Probleme des Verklebens oder der Deformierung auftreten.

[0128] Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen Formteile und Compounds zeigen keinerlei Anzeichen von Mikrobläschen (microbubbling oder blistering). Ihre Oberfläche ist glatt und frei von Störungen. Ihre thermische Stabilität ist hervorragend; selbst bei mehrstündiger thermischer Belastung bei hohen Temperaturen wird die Oberfläche nicht geschädigt. Die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds können daher beispielsweise direkt in unbeschichtete Automobilkarosserien eingebaut werden und zusammen mit diesen in der Linie – auch elektrophoretisch – lackiert werden.

[0129] Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen Beschichtungen und Versiegelungen weisen eine hervorragende Flexibilität auf, so daß die erfindungsgemäßen Formteile und Compounds problemlos deformiert werden können, ohne daß die hierauf befindlichen Beschichtungen mechanisch geschädigt werden. Außerdem sind sie hervorragend schleif und polierbar, so daß Schadstellen sehr leicht ausgebessert werden können.

[0130] Die Beschichtungen und Versiegelungen lassen sich mit allen üblichen und bekannten wässrigen oder konventionellen, flüssigen oder festen wasserfreien und lösemittelfreien, physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Primern, Elektrotauchlacken, Füllern oder Steinschlagschutzgrundierungen, farb- und/oder effektgebenden Unidecklackierungen oder Basislackierungen sowie Klarlackierungen hervorragend überlackieren. Die resultierenden Mehrschichtlackierungen weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung auf.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines elektrisch leitfähigen Beschichtungsstoffes

[0131] Der Beschichtungsstoff wurde durch Vermischen und Homogenisieren der folgenden Bestandteile hergestellt:

- 30,84 Gewichtsteile eines gesättigten Polyesters (Crodapol® 0-25 der Firma Croma, 70%ig in Toluol, Hydroxylzahl: 75 mg KOH/g Hydroxyäquivalentgewicht: 748 g),
- 15,12 Gewichtsteile eines acrylierten aliphatischen Urethanoligomeren (IRR 351 der Firma UCB, Hydroxylzahl: 75 bis 90 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht (theoretisch): 600 Dalton, mittlere Doppelbindungs-Funktionalität (theoretisch): 3,9),
- 6,93 Gewichtsteile eines leitfähigen Titandioxids (Dental WK 500 der Firma Siber-Hegner),
- 4,03 Gewichtsteile Xylol,
- 0,47 Gewichtsteile eines Rheologiehilfsmittels (Bentone® SD2 der Firma Rheox),
- 0,24 Gewichtsteile eines Dispergiermittels (Antirara® U der Firma Byk),
- 0,47 Gewichtsteile eines Verlaufmittels (Disparlon® LC 900 der Firma King Industries),
- 10,44 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat,
- 16,04 Gewichtsteile eines elektrisch leitfähigen Micapigments (Minatec® 40CM der Firma EM Industries),
- 2,09 Gewichtsteile eines Tackifiers (Polyesterhaftharz LTW der Firma Hüls, 60%ig in Xylol),
- 0,19 Gewichtsteile eines Lithiumsalzkatalysators (Nuodex® LI der Firma OMG),
- 0,1 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Irgacure® 819 der Firma Ciba Specialties),
- 0,98 Gewichtsteile eines Photoinitiators (Lucirin® TPO der Firma BASF Aktiengesellschaft) und
- 12,05 Gewichtsteile Butylacetat sowie
- 20 Gewichtsteile eines HDI-Trimeren (Desmodur® N 3390 der Firma Bayer-Aktiengesellschaft, 90%ig).

[0132] Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wurde mittels üblicher pneumatischer oder elektrostatischer Verfahren auf die unterschiedlichsten porösen Oberflächen, insbesondere von SMC und BMC appliziert.

[0133] Nach der Applikation wurden die resultierenden Schichten aus dem Beschichtungsstoff abgelüftet und getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung bestrahlt. Es resultierten partiell gehärtete, elektrisch leitfähige Versiegelungen mit einer Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm. Sie zeichneten sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobläschen aus. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität auf und konnten sofort mit handelsüblichen Primern oder Elektrotauchlacken überlackiert werden. Nach der vollständigen Aushärtung hafteten die resultierenden Primer und Elektrotauchlackierungen hervorragend auf den Versiegelungen.

[0134] Nach einer weiteren Variante wurden nach der Applikation die resultierenden Schichten aus dem Beschichtungsstoff abgelüftet und getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung bestrahlt. Anschließend wurden sie während 20 Minuten bei 90°C thermisch gehärtet. Es resultierten gehärtete, elektrisch leitfähige Versiegelungen mit einer Trockenschichtdicke zwischen 10 und 50 µm. Sie zeichneten sich durch das vollständige Fehlen von Mikrobläschen aus. Auch in den Schattenzonen der Formteile, insbesondere der SMC und BMC, waren sie vollständig ausgehärtet. Sie wiesen eine hervorragende Flexibilität auf. Die beschichteten Formteile, insbesondere die SMC und BMC, konnten bis zur weiteren Bearbeitung problemlos in Stapeln gelagert werden, ohne daß es zu einer mechanischen Schädigung der Versiegelungen oder zu deren Verkleben kam. Die Überlakkierbarkeit der Versiegelungen und die Haftung zwischen ihnen und den darüber befindlichen Lackierungen waren hervorragend.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von mikroporösen Oberflächen, die Poren einer Weite von 10 bis 1.500 aufweisen, bei dem man die betreffenden Oberflächen mit mindestens einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härbaren Beschichtungsstoff beschichtet, wonach man die resultierende(n) Schicht(en) thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff oder mindestens einer der Beschichtungsstoffe

- (a1) mindestens einen Bestandteil mit
 - (a11) im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dient, und gegebenenfalls
 - (a12) mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe,
 - (a2) mindestens einen thermisch härbaren Bestandteil mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen

und
(a3) mindestens ein Polyisocyanat enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die isocyanatreaktiven Gruppen (a12) aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl-, Thiol-, primären und sekundären Aminogruppen und Iminogruppen, ausgewählt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a11) aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, ausgewählt verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a11) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vorliegen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen in Acrylatgruppen vorliegen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen (a12) Hydroxylgruppen sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (a2) aus der Gruppe, bestehend aus linearen oder verzweigten, blockartig, kammartig oder statistisch aufgebauten Oligomeren und Polymeren, ausgewählt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (a2) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylates(co)polymerisaten, Polyestern, Alkyden, Aminoplastharzen, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Ep-

oxidharz-Amin-Addukten, (Meth)Acrylatdiolen, partiell verseiften Polyvinylestern und Polyharnstoffen, ausgewählt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff mindestens ein elektrisch leitfähiges Pigment enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporösen Oberflächen elektrisch leitfähig sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporösen elektrisch leitfähigen Oberflächen metallisch oder nichtmetallisch sind.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mikroporösen Oberflächen um die mikroporösen Oberflächen von Formteilen aus Materialien, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Holz, Glas, Leder, Kunststoffen, Mineralstoffen, Schaumstoffen, Fasermaterialien und faserverstärkten Materialien, Metallen und metallisierten Materialien, handelt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallisierten Materialien um Holz, Glas, Leder, Kunststoffe, Mineralstoffe, Schaumstoffe, Fasermaterialien und faserverstärkte Materialien handelt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mineralstoffen um gebrannten und ungebrannten Ton, Keramik, Natur- oder Kunstein oder Zement, bei den Fasermaterialien um Glasfasern, Keramikfasern, Kohlenstofffasern, Textilfasern, Kunststofffasern oder Metallfasern und Verbunden dieser Fasern sowie bei den faserverstärkten Materialien um Kunststoffe, die mit den vorstehend genannten Fasern verstärkt sind, handelt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallen um reaktive Gebrauchsmodelle handelt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den reaktiven Gebrauchsmodelle um Eisen, Stahl, Zink, Aluminium, Magnesium, Titan und die Legierungen mindestens zweier dieser Modelle handelt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile Bauteile für den Kraftfahrzeugbau, sanitäre Artikel, Haushaltsgeräte, Bauteile für Bauwerke im Innen- und Außenbereich, Bauteile für Türen, Fenster und Möbel, industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und Radiatoren, sowie elektrotechnischer Bauteile, inklusive Wickelgüter, sind.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile SMC (Sheet Moulded Compounds) oder BMC (Bulk Moulded Compounds) sind.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Härtung bei Temperaturen bis zu 120°Celsius erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht aus dem applizierten Beschichtungsstoff trocknet und, vorzugsweise in nicht vollständig ausgehärtetem Zustand, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und sofort überlackiert.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht aus dem applizierten Beschichtungsstoff trocknet, mit aktinischer Strahlung bestrahlt und vor der Überlackierung thermisch härtet.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man die beschichteten Formteile und Compounds vor der Überlackierung, vorzugsweise in Stapeln, lagert.